

福井大学審査
学位論文[博士(工学)]

酸化物系リチウムイオン電池
負極材料に関する研究

2012 年 3 月

山 田 基 文

目次

第 1 章 序論	1
第 2 章 実験方法	7
第 3 章 噴霧熱分解法によるチタン酸リチウムの合成とその電気化学的特性	
3.1 緒言	13
3.2 結果と考察	13
3.3 結言	14
参考文献	23
第 4 章 球状酸化チタン粒子と Li との固相反応によるチタン酸リチウム負極材料の合成と電気化学的特性	
4.1 緒言	24
4.2 結果と考察	24
4.3 結言	26
参考文献	34
第 5 章 総括	35
謝辞	

第 1 章 序論

1.1 チタン酸リチウムとは

チタン酸リチウムはリチウムとチタンの酸化物で構成されており、スピネル構造、ラムステライド構造、逆スピネル型構造のチタン酸リチウムが知られている。その中でもスピネル型のチタン酸リチウム $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ は、その結晶構造からリチウムイオン 2 次電池の負極材料として用いた場合、結晶格子の構造やサイズを変化させることなく、リチウムイオンを吸着、放出できる材料として注目されている。1.5 V 付近に酸化還元電位を持つため、エネルギー密度の点では現状用いられている炭素系負極材料に劣るものの、リチウムイオンの挿入・脱離の影響を受けにくいことから、高速での充放電における容量の低下が小さく、高温時の容量の安定性にも優れている¹⁻³⁾ため、リチウムイオン 2 次電池の大容量、高出力化に適している。しかしながら、絶縁体であり電気伝導性が乏しいため改善策として V^{5+} , Mn^{4+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , Ag^+ といった金属イオンの Li^+ や Ti^{4+} サイトへの添加⁴⁻⁸⁾や、チタン酸リチウム粒子への炭素の添加⁹⁻¹¹⁾が研究されている。特に炭素の添加は電気伝導性の改善に有効であり、ゾルゲル法やスプレードライ法といった液相法では均一な炭素の添加が可能である¹²⁻¹⁴⁾。

1.2 リチウムイオン 2 次電池とは

携帯電話やノートパソコンといった携帯機器の開発により、小型かつ高容量で充電可能な 2 次電池の需要が高まったが従来のニッケルカドミニウム電池やニッケル水素電池といった 2 次電池では限界があり、新たな 2 次電池が望まれた。その結果開発が進められたものがリチウムイオン 2 次電池である。酸化還元電位が 3.0 V ともっとも卑な金属であるリチウムを負極用いることで非常に大きな容量を得ることができたが、金属リチウムを負極に用いた 2 次電池は充電時にリチウム電極上にリチウムの針状結晶が生成(デンドライト析出)し、セパレータを破ってしまう危険があるためリチウム 2 次電池の実用化は困難であった。1980 年代に入り正極材料として層状構造を有する LiCoO_2 ¹⁵⁾が、負極材料として Li を粒子間に溜め込むことのできるグラファイトが有望であると明らかになり開発が進展した。その後 90 年代に入りリチウムイオン 2 次電池は商品化され、現在ではいくつもの種類のリチウムイオン 2 次電池が販売されるようになっている。また、現在ではリチウムイオン 2 次電池の用途は携帯機器のみならず、その高いエネルギー密度を生かした、大型電源やハイブリッド電気自動車(HEVs)、電気自動車(EVs)といった自動車用の電源への利用が行われ始めており、それらの大容量高出力の要求に応じてゆくには、現行のもの

以上の高エネルギー密度を有する代替材料の開発が必要である。加えて現在リチウムイオン 2 次電池の正極材料として一般的に用いられている LiCoO_2 はコバルトの埋蔵量が少なく、高価であるためコスト的な面でも代替材料の開発が盛んになっている。研究が進められている材料には、正極では実用化されているコバルト系材料、コバルトに比べて安価なニッケル系材料、埋蔵量が豊富で環境負荷も少なく、安全性の高いマンガン系材料、前述の材料に比べはるかにコストや毒性といった面で問題のない鉄系材料が挙げられる。また負極では現在主流であり層間にリチウムを挿入できるグラファイトやハードカーボンといった各種の炭素系材料、炭素系の欠点である容量の不足を補うための合金系材料、高エネルギー化にくわえ、サイクル特性の向上が見込みやすい酸化物系材料が挙げられる。

1.3 粉体の合成方法

粉体の合成法は、粉碎法と成長法に分けられる。そのうち成長法はさらに固相、液相、気相を経由する方法に分かれ、ガスや溶液の化学反応により核生成が起こり、生成した核が成長することで粒子を生成させる方法である。代表的な合成法を、Fig. 1-1 に示す。これらの方法では、ナノメートルサイズからマイクロメートルサイズの粒子が得られ、粒度分布の制御も可能である。原子レベルもしくは分子レベルで反応が行われるため、均一な組成の粒子が得られることも、大きな利点である。それぞれの合成法の特徴を活かして、電極材料の研究が行われており、得られた材料について優れた電池特性を示すことが数多く報告されている。しかしながら、必要とされる製造量が極めて大きいために、対応できる製造技術として工業化されている合成法は、Fig. 1-1 の中でも一部である。最も主流なのは、固相反応法である。その他、共沈法、水熱法、噴霧乾燥法などを利用した製造技術も実用化段階にある。そこで、これらの合成法と噴霧熱分解法について紹介する。

1.3.1 固相反応法

数種類の酸化物を化学両論比で混合し、加熱処理することで反応させて粒子を生成する方法である。原料としては、酸化物と水酸化物、炭酸塩、硝酸塩、硫酸塩などの金属塩が組み合わせられることもある。固相反応法は、古くから工業化され、製造設備や粉体特性を調整するための技術が確立されているため、広く普及している。そのため、大きな需要に対応することが、比較的容易で、多くの正極材料の合成法として用いられている。近年では、メカノケミカル法やポリマーコンプレックス法などのナノ粒子の合成法も開発されている。

1.3.2 共沈法

金属塩の混合溶液に沈殿剤を添加して、各成分の均一混合沈殿物をつくり、これを熱分解することによって多成分系酸化物を生成する方法である。この方法は、沈殿する塩によって、沈殿物のろ過や水洗の工程、熱分解時の温度や発生ガスが異なり、また、熱分解による仮像、陰イオンの粒成長および粒子形態に影響を及ぼす。

1.3.3 水熱法

オートクレーブに溶液を封入し、これを昇温させて、高温高压下で反応させることにより粒子を生成する方法である。また、結晶を成長させることにも用いられる。出発原料や添加物を変化させることで粒子形態を制御することができる。ナノ粒子の合成に用いられることが多いが、針状や板状などの粒子を得ることもできる。

1.3.4 スプレードライ法

懸濁液を噴霧し、発生した液滴の溶媒を蒸発させて粒子を生成させる方法である。主に造粒法や微量成分を均一添加するために用いられている。電極材料の粒子径は小さい方が、高速充放電が可能となるが、電極作製時の取り扱いが困難であり、集電箔との密着性が確保できない。そのため、本方法を用いて造粒を行う手法が知られている。

1.3.5 噴霧熱分解法

原料溶液を高温の雰囲気中に噴霧し、その液滴（ミスト）を熱分解させることで短時間に球状の微粒子を合成する方法である¹⁶⁾。さらに、噴霧方式、原料の種類、濃度、熱分解温度、滞留時間を変えることにより、生成粒子の粒子径、粒径分布、粒子形態、内部構造および結晶性を制御することができる。電極材料の電気化学的特性の向上に必要な微量の金属成分の添加や組成制御が容易に可能であるため、多くの電極材料の合成に関する研究に用いられている。

1.4 研究目的

現在、負極材料には種々の炭素系材料が使われているが、炭素系負極は高電流密度での充電時に負極の界面上に存在する安定界面の内部抵抗が増加し、容量と繰り返し利用の寿命が低下する。酸化物系材料であるチタン酸リチウムは、高電流密度での充放電時においてもリチウムイオン挿入脱離による結晶格子の膨張が少なく、また炭素負極のような安定界面が形成されないことから

容量や寿命の低下が起こりにくくリチウムイオン 2 次電池用負極材料として適している。しかし、チタン酸リチウムは電気伝導性が低く、均一組成の合成が難しいといった問題点がある。

そこで本研究では酸化物系リチウムイオン 2 次電池用負極材料としてカーボンを粒子中に含有するスピネル型チタン酸リチウムを合成し、カーボンの添加や、粒子の構造が電気化学的特性にどのような影響を与えるかを詳細に研究した。

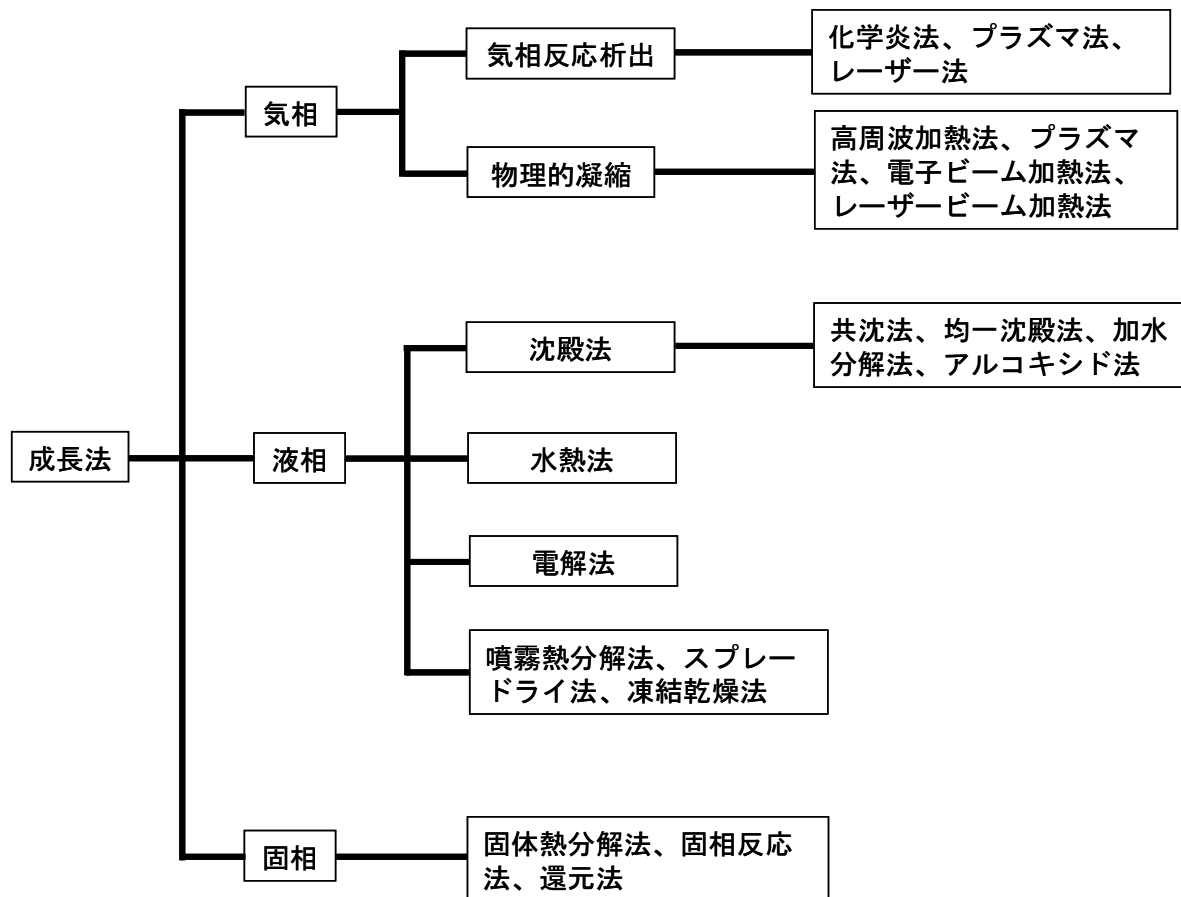


Fig. 1-1 粉体の合成法の種類

参考文献

- 1) I. Belharouak, Y.-K. Sun, W. Lu, K. Amine, J. Electrochem. Soc., 154 (2007), A1083.
- 2) E. P. Roth, D. H. Doughty, J. Power Sources, 128 (2004), p. 308.
- 3) D. P. Abraham, E. P. Roth, R. Kostecki, K. McCarthy, S. MacLaren, D. H. Doughty J. Power Sources, 161 (2006), p. 648.
- 4) P. Kubiak, A. Garcia, M. Womes, L. Aldon, J.O. Fourcade, P.E. Lpens, J.C. Jumas, J. Power Sources, 119 (2003) , p. 626.
- 5) C.H. Chen, J.T. Vaughey, A.N. Jansen, J. Electrochem. Soc., 148 (2001), A102.
- 6) A.D. Robertson, L. Trevino, H. Tukamoto, J.T.S. Irvine, J. Power Sources, 81 (1999), p. 352.
- 7) K. Mukai, K. Ariyoshi, T. Ohzuku, J. Power Sources, 146 (2005), p. 213.
- 8) S. Huang, Z. Wen, J. Zhang, Z. Gu, X. Xu, Solid State Ionics, 177 (2006), p. 851.
- 9) J. Gao, J. Ying, C. Jiang, C. Wan, J. Power Sources, 166 (2007), p. 255.
- 10) J. Huanga, Z. Jiang, Electrochimi Acta, 53 (2008), p. 7756.
- 11) Y. Hao, Q. Lai, J. Lua, D. Liu, X. Ji, J. Alloys and Compounds, 439 (2007), p. 330.
- 12) J. Gao, C. Jiang, J.Ying, C. Wan, J. Power Sources, 155 (2006), p. 364.
- 13) Y. Hao, Q. Lai, J. Lu, H. Wang, Y. Chen, X.Y. Ji, J. Power Sources, 158 (2006), p. 1358.
- 14) Y. Hao, Q. Lai, Z. Xu, X. Liu, X. Ji, Solid State Ionics, 176 (2005), p. 1201.
- 15) K. Mizushima et al., Master. Res. Bull., 15 (1980), p. 783.
- 16) G. L. Messing, S. C. Zhang and G. V. Javanthi , J. Am. Ceram. Soc., 76 (1993), p. 2707.

第 2 章 実験方法

2.1 粉体の合成方法

2.1.1 超音波噴霧熱分解法によるチタン酸リチウムの合成(3 章)

チタン酸テトライソプロピル(ナカライテスク株式会社, TTIP, 分子量)、硝酸リチウム(ナカライテスク株式会社, LiNO_3 , 分子量)を用い、 $\text{Li}:\text{Ti}$ のモル比が 4.3:5 になるよう秤量し、蒸留水に溶解させ原料溶液を調製した。またチタン酸テトライソプロピルはそのままでは加水分解を起こして二酸化チタンに変化してしまうため、蒸留水に解膠剤を加えて溶解させた。解膠剤には乳酸を用いた。また、乳酸はチタン酸リチウムの炭素源としても用いた。原料溶液の濃度は 0.05mol/dm^3 とし、乳酸は 1mol/dm^3 とした。調製した水溶液から噴霧熱分解法によりチタン酸リチウム前駆体を得た。チタン酸リチウム前駆体を、窒素雰囲気中、 750°C で 10 時間焼成してチタン酸リチウムを得た。

2.1.2 球状酸化チタン粒子と Li との固相反応によるチタン酸リチウムの合成(4 章)

固相反応に用いる球状酸化チタンの合成では、チタン酸テトライソプロピル(ナカライテスク株式会社, TTIP, 分子量)を原料に用い、解膠剤を用いて原料溶液を調製した。解膠剤には乳酸またはクエン酸を用いた。また、有機酸はチタン酸リチウムの炭素源としても用いた。原料溶液濃度は 0.05mol/dm^3 とし、有機酸は 1mol/dm^3 とした。調製した水溶液から噴霧熱分解法により球状酸化チタンを得た。得られた球状酸化チタンと炭酸リチウム(ナカライテスク株式会社, Li_2CO_3 , 分子量)をモル比が 4:5 となるように秤量し混合した。混合後、窒素雰囲気中、 750°C で 10 時間焼成してチタン酸リチウムを得た。

2.1.3 超音波噴霧熱分解法

Fig.2-1 に噴霧熱分解装置の模式図を示す。横型の噴霧熱分解装置は、ガス供給器、噴霧室、アルミナ反応管($30\text{mm}\phi\times 2000\text{mm}$)、電気炉(乾燥炉および熱分解炉)およびサイクロンからなる。原料溶液を噴霧室の超音波振動子(1.6MHz)により霧化し、ミストを発生させた。発生したミストをガス供給器からの空気により設置したアルミナ反応管内へ送り、乾燥および熱分解を行った。熱分解により生成した粒子はサイクロンで捕集した。

2.2 生成粉体の評価

生成粉体および焼成後の粉体の表面構造観察を、走査型電子顕微鏡(SEM;JSM-6390,JEOL)を用いて行った。SEM 観察用試料は、サンプル台に生成粉体を貼り付け、120°C で 1 昼夜乾燥させたものに、イオンコーターにて白金コーティングを行ったものを用いた。

生成粉体の生成相及び焼成後の粉体の生成相を同定するために X 線回折装置(XRD;XRD-6100, 島津製作所)を用いた。X 線源には CuK α 線を用いた。印加電圧および印加電流は、それぞれ 40kV および 30mA とし、 2θ が 10°~80°の範囲を 0.02°のステップで測定した。

生成粉体および焼成後の粉体に含まれる未分解結晶水、無機塩および相転移の温度を明らかにするために、示差熱重量分析装置(DTA-TG;DTG-60H, 島津製作所)を用いて検討した。測定の基準物質には α -Al₂O₃ を用いた。試料は大気雰囲気中で室温から 800°C まで 10°C/min で昇温し、加熱にともなう発熱および吸熱反応を DTA で測定し同時に重量減少を TG より測定した。また、炭素含有率はチタン酸リチウムの DTA-TG 測定における重量変化を基準として、チタン酸リチウムの重量減少(wt%)と炭素含有チタン酸リチウムの重量減少(wt%)の差と定義した((1)式)。

炭素含有チタン酸リチウムの重量減少(wt%)－チタン酸リチウムの重量減少(wt%)＝炭素含有率 (wt%) (1)

焼成後の粉体の導電率を、測定治具(Fig.2-2)を用いて測定した。交流電流を印加し、その際の抵抗値から以下の定義式((2)式)を用いて導電性を求めた。

$$\sigma = \frac{l}{RS} (\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}) \quad (2)$$

ここで導電率 $\sigma(\Omega^{-1} \text{cm}^{-1})$ 、厚さ $l(\text{cm})$ 、断面積 $S(\text{cm}^2)$ 、抵抗 $R(\Omega)$ とした。また、断面積は治具の直径より $0.25\pi \text{cm}^2$ 。

2.3 電極の作製

まず活物質を 80wt%、導電剤としてアセチレンブラックを 10wt%、結着剤としてポリビニリデンフルオロライド(PVDF)を 10wt%の比となるよう秤量し混合した。次に、その混合物に n-メチルピロリドンを加えてスラリーとしたものを、集電体であるアルミ箔上に 13 μm の厚さで塗布した。塗布後、乾燥容器の中で 120°C、12 時間乾燥したものを直径 2cm の円に打ち抜き、55MPa でプレスし、コインセル(CR2032)に用いる電極とした。

2.4 コインセル電池の作製

コインセルの模式図を Fig.2-3 に示す。電解液には 1M LiPF_6 / EC-DEC(50:50vol%)溶液(富山薬品工業株式会社)を用いた。コインセルの対極にはリチウム箔(本荘ケミカル株式会社)を用いた。作製した電極と対極のリチウムの接触による短絡防ぐためにセパレータ(ヘキストジャパン株式会社,セルガード#2400)を用いた。コインセル電池は Ar ガスを充填させたグローブボックス中で組み立てを行った。

2.5 電気化学的特性の測定

作製したコインセルを、サイクリックボルタメトリー(CV) 測定、サイクル寿命、レート特性および高温特性の測定に用いた。電池の充放電測定は、CV 測定の後に行った。

CV 測定にはポテンショスタット(HA-301, 北斗電工株式会社)を用いた。測定範囲は 0V から 3V までを行い、1mV/min の電流を印加した。

サイクル寿命、レート特性および高温特性の測定には充放電測定装置(BTS2004H, 株式会社ナガノ)を用いた。電圧の範囲は 1.0V から 2.5V とし、1C、5C、10C の電流密度で測定した。サイクル寿命とレート特性の測定はコインセルの作製から一日経ったものを用い、測定温度は室温とした。高温特性の測定は測定温度を 50°C とした。

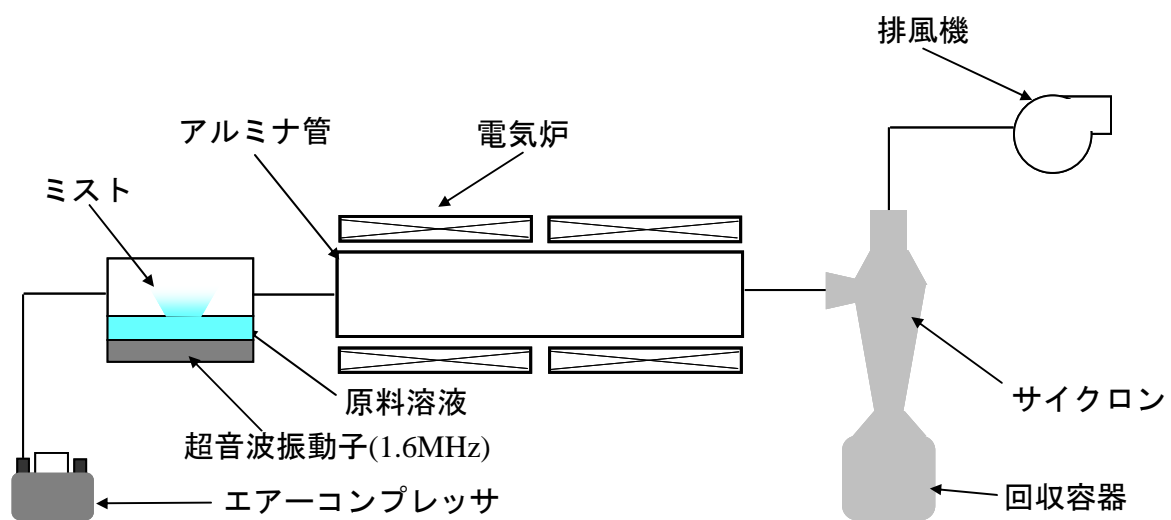


Fig. 2-1 噴霧熱分解装置の模式図

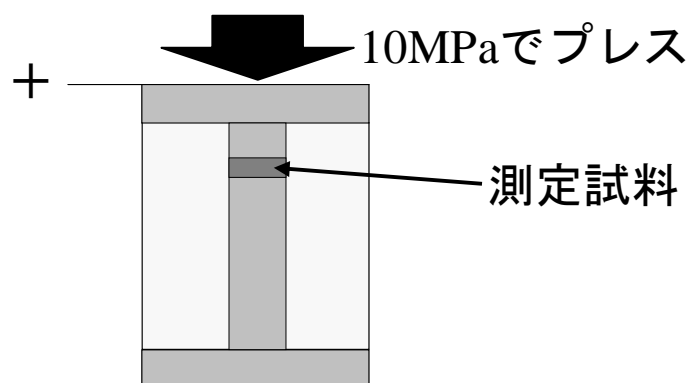
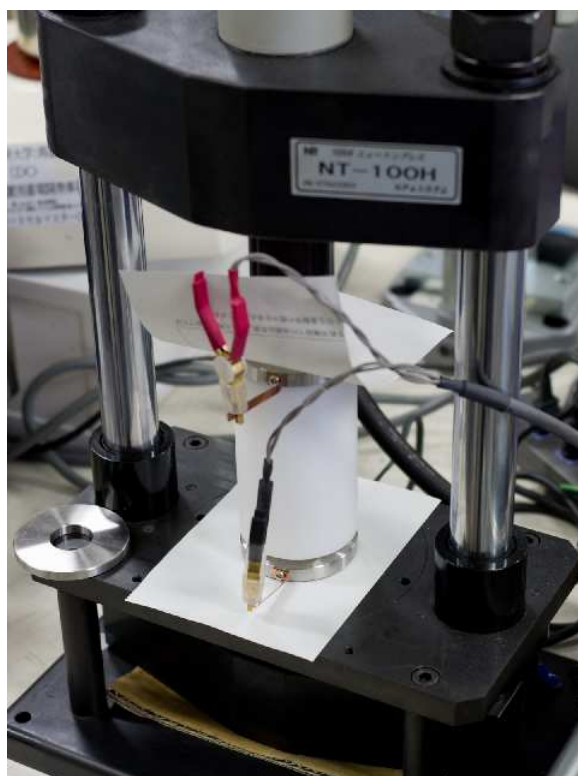


Fig. 2-2 導電率測定治具(上), 測定方法模式図(下)

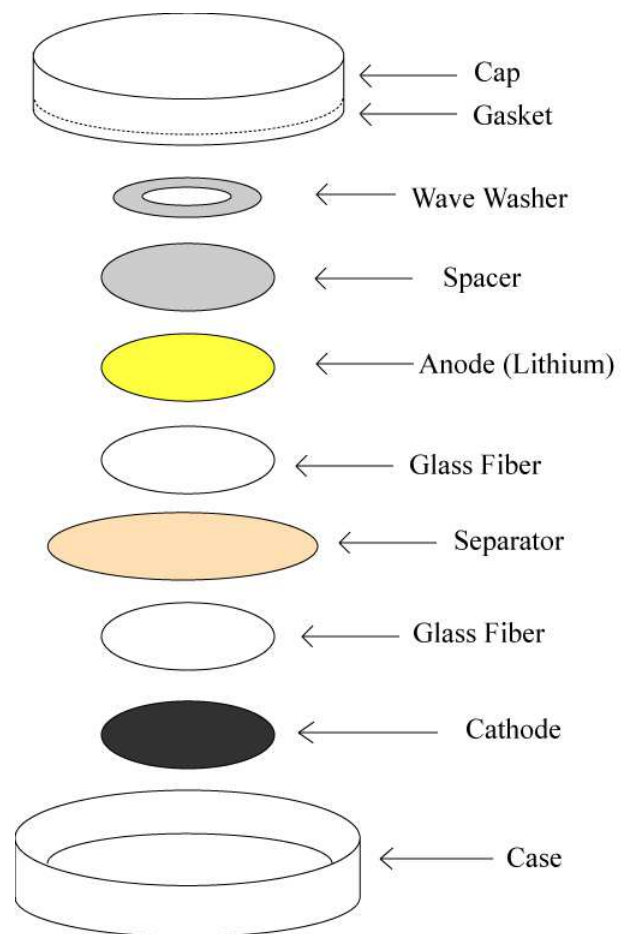


Fig. 2-3 コインセルの模式図

第 3 章 噴霧熱分解法によるチタン酸リチウムの合成とその電気化学的特性

3.1 緒言

電池材料に用いる粉体の合成方法として、噴霧熱分解法を用いて前駆体を生成し、生成した前駆体にカーボンを混合して複合材料を合成する方法の報告はなされているが、前駆体にカーボン含有させた例はあまり報告がなされていない。

このことは、チタン酸リチウム($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)についても同様である。またカーボンを複合化したチタン酸リチウム($\text{C}/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)の場合、優れた繰り返し充放電の性能を示したという報告^{1),2)}はあるものの、高レートで充放電測定を行った報告が少なく、そのレート特性がはっきりとしない。そこで本研究では、原料溶液にカーボン源を加えて、噴霧熱分解法により $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の合成を行い、カーボン含有した $\text{C}/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 粒子を生成した。そして生成した粒子の特性についての検討を行った。

3.2 結果と考察

Fig.3-1 に生成した $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 前駆体と 2 次焼成して得られた $\text{C}/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の SEM 写真を示す。 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 前駆体、 $\text{C}/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ のどちらも真球状をしており、凝集や 2 次粒子の焼結は見られなかった。また表面は滑らかであった。しかし、 $\text{C}/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ は破裂した粒子が見られ、中空粒子であった。これは、カーボン源として乳酸を用いたためミストの表面張力が高くなりこのような中空粒子になったと考えられる。Fig.3-2 に $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 前駆体と $\text{C}/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の粒径分布を示す。平均粒径はそれぞれ 1 μm 、1.2 μm であった。しかし、分散度を示す σ_g が 1.4、1.74 と大きく、粒径分布に幅があった。

Fig.3-3 に $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 前駆体と $\text{C}/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の粉末 X 線回折図を示す。 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 前駆体の回折ピークにはアナターゼ型二酸化チタンに起因する回折ピークが見られるが $\text{C}/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の回折ピークは確認できなかった。また、前駆体の生成相にみられたアナターゼ型酸化チタンは結晶性が低かった。これは粒子中にカーボンを含んでいるため結晶の成長がさまたげられたためと考えられる。 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 前駆体を窒素雰囲気下において 750 $^{\circ}\text{C}$ で 10 時間焼成を行うことで、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の単相の生成相が確認でき、不純物は見られなかった。2 次焼成を行うことで、すべての Ti 粒子が $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ へ転移した。また前駆体にくらべて結晶性の向上していた。

Fig.3-4 に $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 前駆体と $\text{C}/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の DTA-TG 曲線を示す。 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 前駆体の DTA 曲線に

は 350 °C から 550 °C にかけて発熱ピークが確認できた。発熱に合わせて、TG 曲線に重量減少も確認できたことから、炭化水素の熱分解による発熱であると考えられる。C/Li₄Ti₅O₁₂ の DTA-TG 曲線には炭化水素の熱分解による発熱以外のピークが見られないことから、750 °C で 10 時間焼成を行うことで原料塩を残すことなく粒子を得ることができたと考えられる。また Li₄Ti₅O₁₂ 前駆体と C/Li₄Ti₅O₁₂ のカーボンの含有量は重量減少よりそれぞれ 20 %、8 %であった。C/Li₄Ti₅O₁₂ の導電率は 10⁻⁵ S/cm であり、カーボンを含有させない Li₄Ti₅O₁₂ の導電率は 10⁻⁷ S/cm であった。カーボンを含有させることで導電率を約 100 倍にできた。このことからカーボンを含含有させることで、電気伝導性を向上させることができることが確認できた。

Fig.3-5 に C/Li₄Ti₅O₁₂ の CV 曲線を示す。初回サイクルに比べ 10 回目のサイクルではピークサイズがわずかにシフトしていた。これはリチウムイオンの挿入・脱離により、結晶の構造が変化したためである。しかし、10 サイクル後でもピークサイズには大きな変化がないことから、充放電による結晶構造への影響がほとんどないことがわかる。

Fig.3-6 に充放電測定により得られたレート特性のグラフを示す。1 C レートの際の放電容量は約 160 mAh/g と理論容量(175 mAh/g)の 90 %であった。測定時のレートを高負荷である 20 C レートとすることで放電容量は 103 mAh/g まで低下した。測定レートを増加させると充電容量と放電容量はどちらも低下した。これは高レートになるほど C/Li₄Ti₅O₁₂ の内部抵抗が増加するためと考えられる。

Fig.3-7 に充放電測定より得られた C/Li₄Ti₅O₁₂ の充放電の繰り返し回数と放電容量の関係図を示す。図よりいずれのレートにおいても非常に優れた繰り返しに対する安定性を持っていることがわかった。1 C の場合、初回の放電容量に対して 200 回後でも 90 %以上の放電容量を維持していた。5 C、10 C と初回の放電容量は 123 mAh/g、112mAh/g に低下しているが、200 回後でもそれぞれ 96 %、93 %の容量を維持していた。

Fig.3-8 に室温と 50 °C の条件下で行った充放電測定より得られた C/Li₄Ti₅O₁₂ の充放電の繰り返し回数と放電容量の関係図の結果を示す。初回の容量は 50°C 下の条件がわずかに高い放電容量であった。繰り返しに対する安定性はほぼ等しく、50°C 下では 86 %であった。中原らにより 50 °C 下では室温よりも繰り返しに対する安定性は向上すると報告されている³⁾。これは 50 °C 下では電気伝導性が高くなるためと考えられている。

3.3 結言

乳酸を解膠剤に用いた硝酸リチウムとチタン酸テトライソプロピルの水溶液から噴霧熱分解

法により $\text{C/Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ を合成できた。得られた $\text{C/Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ は真球状であったが、中空粒子であり、破球状の粒子も見られた。焼成後の平均粒径は $1.2\mu\text{m}$ であったが、粒径分布は広がった。粉末 X 線回折より単相のスピネル型の $\text{C/Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 粉体が確認できた。 $\text{C/Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の放電容量は 1C レートで 158mAh/g であった。充放電のレートが高くなるにつれて、容量は低下した。しかし、繰り返し充放電に対して容量は安定していた。 50°C 下においても室温同様に繰り返し充放電に対して容量は安定していた。

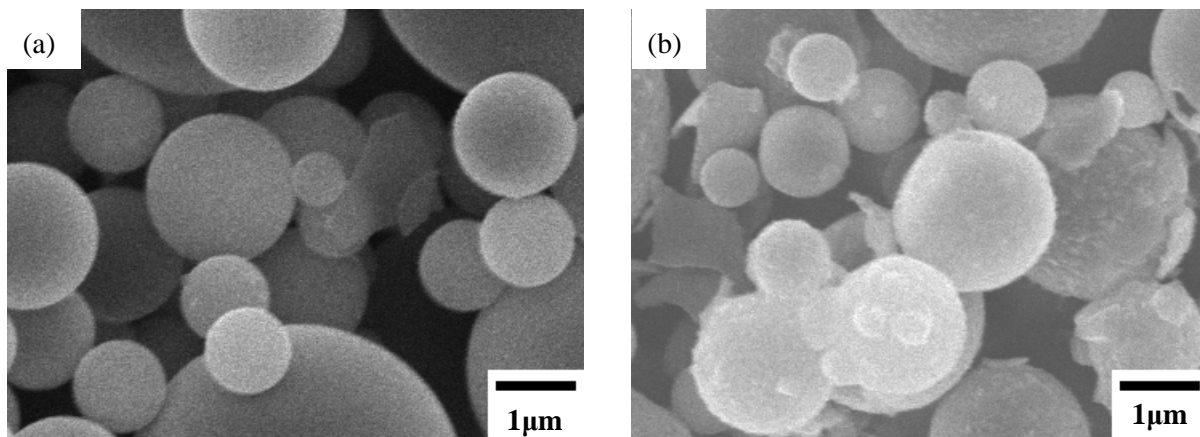


Fig. 3-1 C/Li₄Ti₅O₁₂ 前駆体と C/Li₄Ti₅O₁₂ の SEM 写真 (a) C/Li₄Ti₅O₁₂ 前駆体,
(b) C/Li₄Ti₅O₁₂

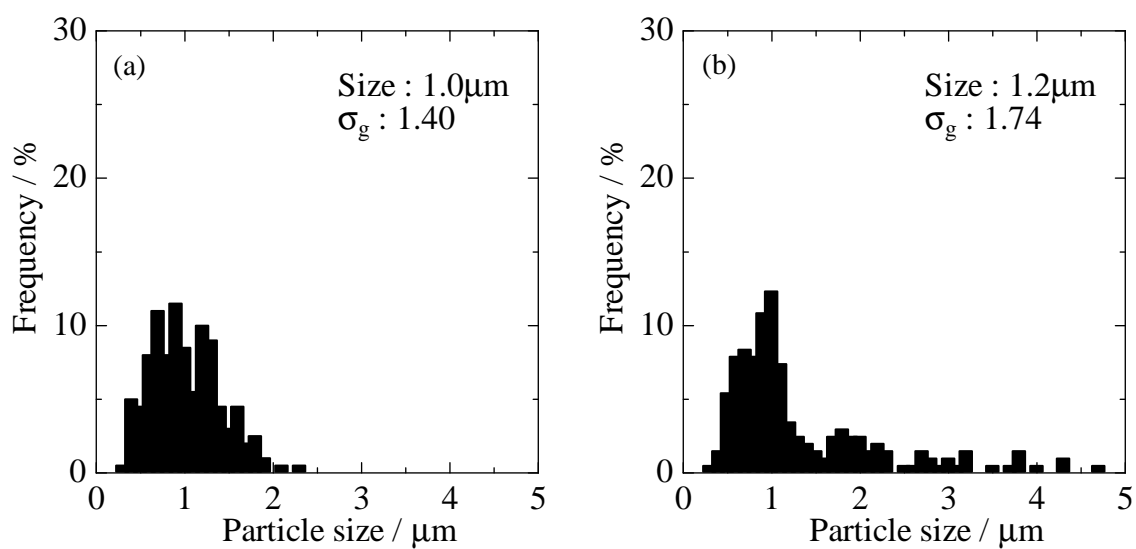


Fig. 3-2 C/Li₄Ti₅O₁₂ 前駆体と C/Li₄Ti₅O₁₂ の粒径分布 (a) C/Li₄Ti₅O₁₂ 前駆体,
(b) C/Li₄Ti₅O₁₂

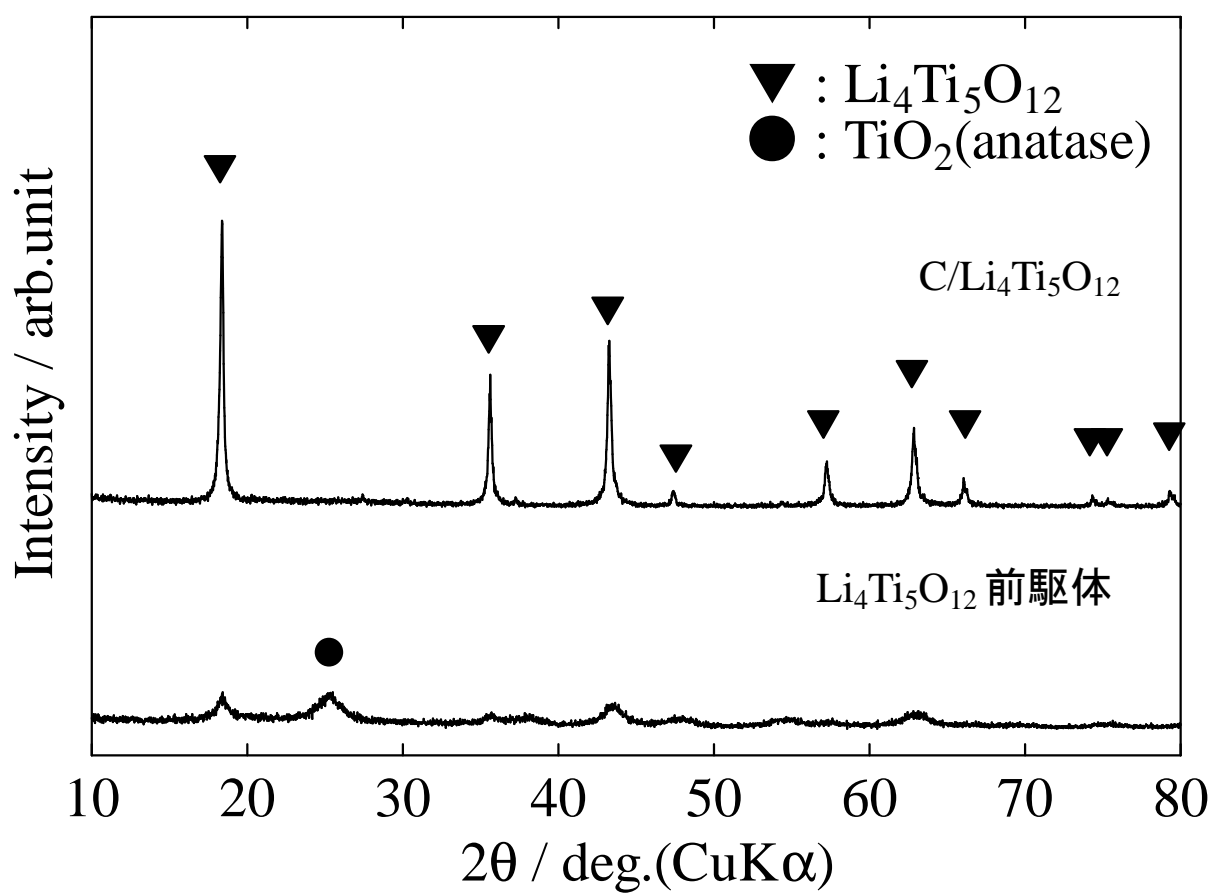


Fig. 3-3 C/ $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 前駆体と C/ $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の X 線回折図

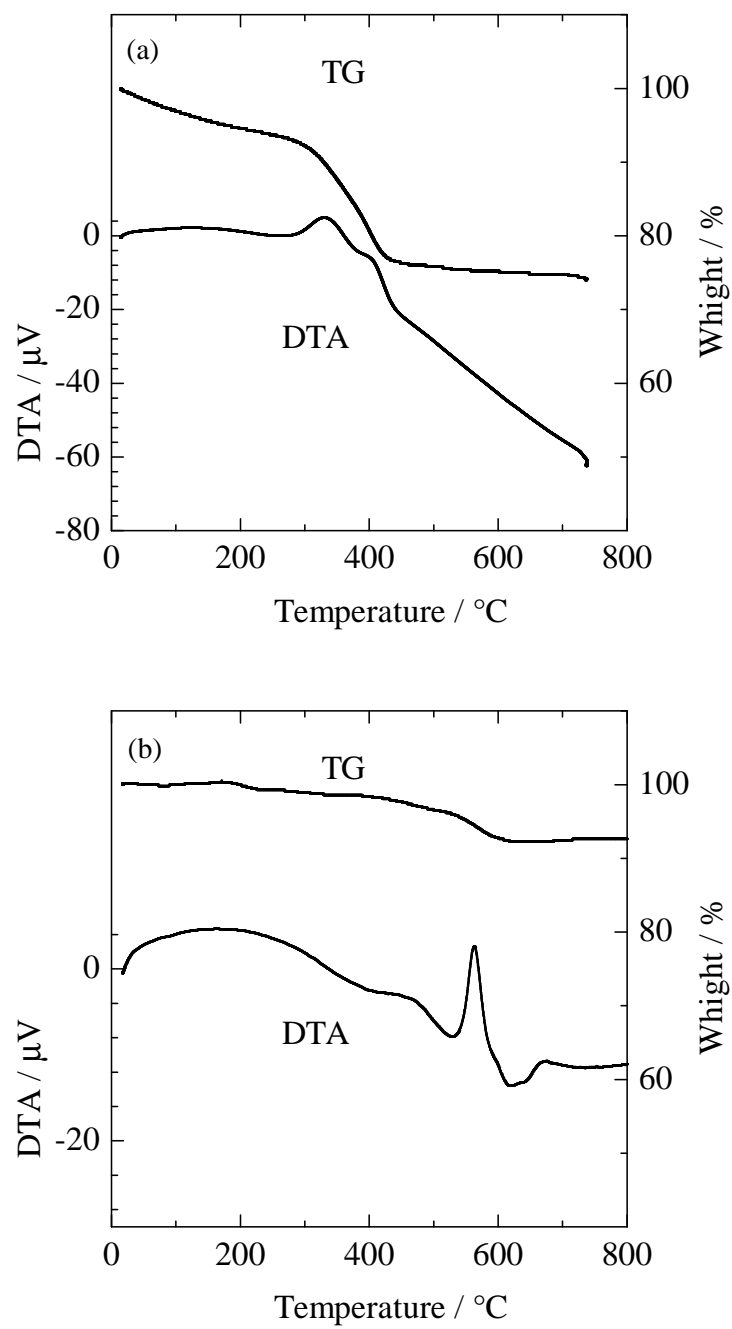


Fig. 3-4 C/Li₄Ti₅O₁₂ 前駆体と C/Li₄Ti₅O₁₂ の DTA-TG 図 (a) C/Li₄Ti₅O₁₂ 前駆体,
(b) C/Li₄Ti₅O₁₂

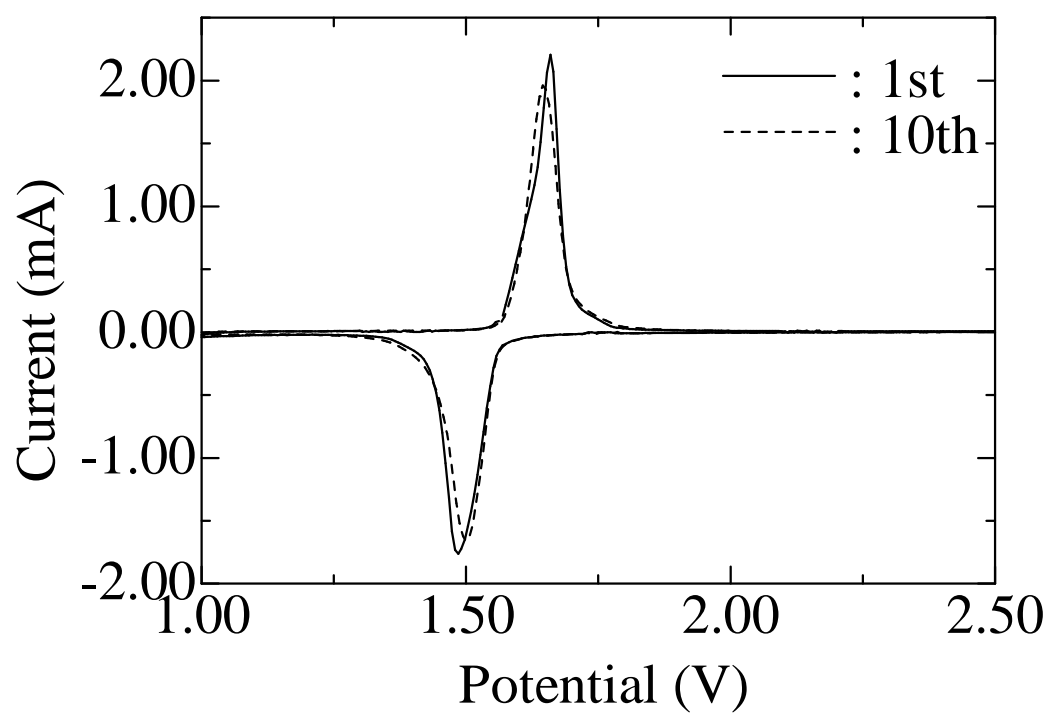


Fig. 3-5 C/Li₄Ti₅O₁₂ のサイクリックボルタメトリー

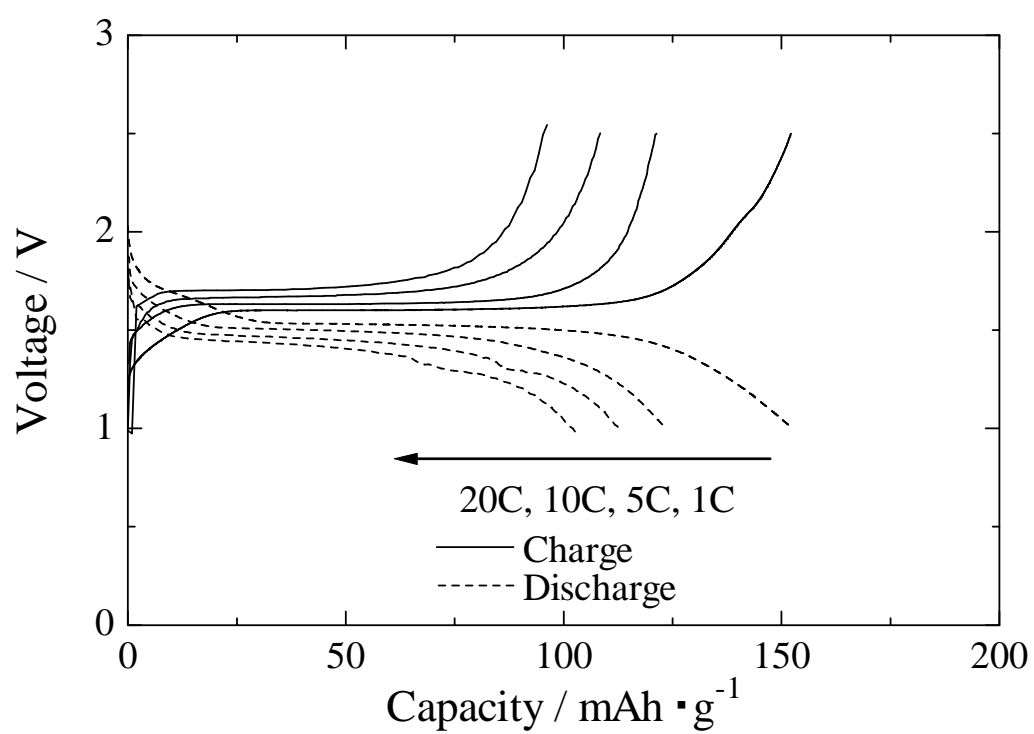


Fig. 3-6 C/Li₄Ti₅O₁₂ のレートごとの初回充放電曲線

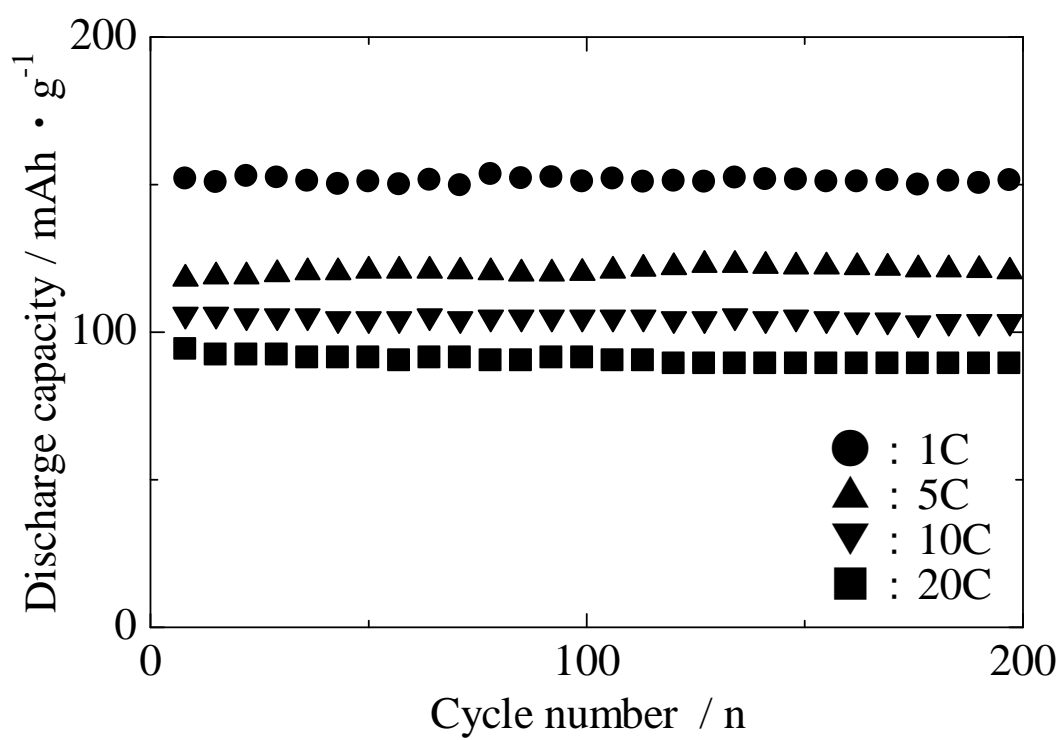


Fig. 3-7 C/Li₄Ti₅O₁₂ の充放電の繰り返し回数と放電容量の関係図

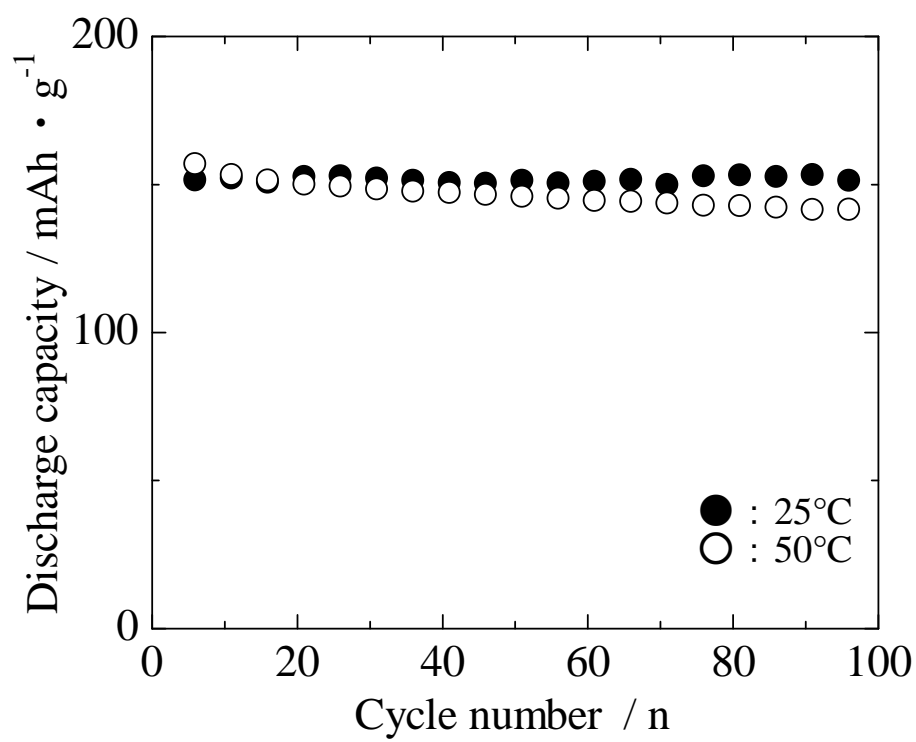


Fig. 3-8 室温と50°Cの条件下で行った充放電測定より得られたC/Li₄Ti₅O₁₂の充放電の繰り返し回数と放電容量の関係図

参考文献

- 1) S. Ju, Y. Kang, J. Power Sources, 189 (2009), p. 185.
- 2) S. Ju, Y. Kang, J. Phys. Chem. Solids, 70 (2009), p. 40.
- 3) K. Nakahara, R. Nakajima, T. Matsushima, H. Majima, J. Power Sources, 117 (2003), p. 131.

第 4 章 球状酸化チタン粒子と Li との固相反応によるチタン酸リチウム負極材料の合成と電気化学的特性

4.1 緒言

3 章においてカーボンを含むチタン酸リチウム($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)粒子($\text{C}/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 粒子)を生成した。その結果、粒子中にカーボンを含むことで、優れた電極としての特性を示すことがわかった。その放電容量は 158 mAh/g と理論容量(175 mAh/g)の 90 % であった。放電容量が理論容量の 90% であった理由として、2 次粒子が中空であり密でなかった、酸化リチウムと酸化チタンの反応性が低いため、化学量論組成の $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 粒子が十分に得られていなかったのではないかと考えた。これらの課題を改善し、より放電容量の高い負極材料を合成するために、表面活性の高い球状の二酸化チタン(TiO_2)とリチウムを用いて、固相反応により $\text{C}/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 粒子の合成を行った。そして生成した粒子の特性についての検討を行った。

4.2 結果と考察

Fig.4-1 に原料に用いたカーボン含有 $\text{TiO}_2(\text{C}/\text{TiO}_2)$ と合成した $\text{C}/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の SEM 写真を示す。どちらの有機酸を用いた場合でも C/TiO_2 は真球状をしており、凝集や 2 次粒子の焼結は見られなかった。またその表面は滑らかであった。 $\text{C}/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ は混合による影響か球状ではあるが表面に凹凸が見られた。解膠剤に乳酸を用いた $\text{C}/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ は破裂した粒子が見られ、中空粒子であった。これは、Ti 原料の C/TiO_2 が中空粒子であったため、混合後もその形状が維持されたと考えられる。もう一方の、解膠剤にクエン酸を用いた $\text{C}/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ は粒子表面が荒れているものの、形状の変化はなかった。このことから、 C/TiO_2 の形状が維持されており、粒子は中実構造になっていると考えられる。Fig.4-2 に C/TiO_2 と $\text{C}/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の粒径分布を示す。 C/TiO_2 の平均粒径は乳酸を用いた場合が 0.6 μm 、クエン酸を用いた場合が 0.7 μm であった、 $\text{C}/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の平均粒径はそれぞれ 0.8 μm と、0.8 μm であった。しかし、分散度を示す σ_g がどの試料においても約 1.5 と、単分散を示す $\sigma_g=1.1$ より大きく、分布に幅があった。

Fig.4-3 に C/TiO_2 と $\text{C}/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の粉末 X 線回折図を示す。乳酸を用いた C/TiO_2 の回折ピークにはアナターゼ型二酸化チタンに起因する回折ピークが見られ、クエン酸を用いた C/TiO_2 は結晶化がみられなかった。これは、粒子に含まれているカーボンが多いため結晶の成長がさまたげられたと考えられる。 C/TiO_2 と Li_2CO_3 の混合物を窒素雰囲気下において 750°C で 10 時間焼成を行うことで、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の生成相が確認できた、しかし乳酸由来の $\text{C}/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の回折ピークには、リ

チウム過剰の際に生成する Li_2TiO_3 の生成相がみられ単相ではなかった。一方クエン酸由来の $\text{C/Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の回折ピークには不純物が見られず単相の粉体が得られた。

Fig.4-4 に C/TiO_2 と $\text{C/Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の DTA-TG 曲線を示す。DTA 曲線には 350°C から 550°C にかけて発熱ピークが確認できた。発熱に合わせて、TG 曲線に重量減少も確認できたことから、炭化水素の熱分解による発熱であると考えられる。そのほかにピークが見られないことから、 750°C で 10 時間焼成を行うことで原料塩を残すことなく粒子を得ることができたと考えられる。また C/TiO_2 のカーボン含有量は重量減少より乳酸を用いた場合が 20 %、クエン酸を用いた場合が 40 %であった。 $\text{C/Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ のカーボン含有量は重量減少より乳酸を用いた場合が 3 %、クエン酸を用いた場合が 4 %であった。

乳酸を用いた場合の $\text{C/Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の導電率は $4.6 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ でありクエン酸を用いた場合の $\text{C/Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の導電率は $1.2 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ であった。カーボンを含有させない $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の導電率は 10^{-7} S/cm なので、乳酸、クエン酸を用いた場合で導電率をそれぞれ、10 倍、 10^5 倍にできた。このことからカーボンを含有させることによる、電気伝導性の向上を確認できた。

Fig.4-5 に充放電測定により得られたレート特性のグラフを示す。乳酸、クエン酸を用いた $\text{C/Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の 1 C レートの放電容量はそれぞれ約 124 mAh/g、167 mAh/g と理論容量(175 mAh/g)の 70 %、95 %であった。乳酸を用いた $\text{C/Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の放電容量がクエン酸を用いた場合に比べて低い容量となった理由として、乳酸を用いた場合の粒子形状が中空粒子であったためと考えられる。また、クエン酸を用いた $\text{C/Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の放電容量は、ポリビニルブチラールをカーボン源に用いて、ルチル型 TiO_2 と炭酸リチウムからスプレードライ法により合成した $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ¹⁾ より高い値であった。これはカーボンが均一的に TiO_2 に混合されたためと考えられる。その一方で、この値は、カーボンをコートした $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ²⁾ やゾルゲル法により合成された $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ^{3),4)} と近い値であった。測定時のレートを高負荷である 20 C レートとすることで放電容量はそれぞれ 80 mAh/g、100 mAh/g まで低下した。測定レートを増加させると充電容量と放電容量はどちらも低下した。これは高レートになるほど $\text{C/Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の内部抵抗が増加するためと考えられる。

Fig.4-6 に充放電測定より得られた $\text{C/Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の充放電の繰り返し回数と放電容量の関係図を示す。図よりいずれのレートにおいても非常に優れた繰り返しに対する安定性を持っていることがわかった。乳酸を用いた $\text{C/Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の 1 C の場合、初回の放電容量に対して 200 回後で 87 % の放電容量を維持していた。一方クエン酸を用いた $\text{C/Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の 1 C の場合、初回の放電容量に対して 200 回後でも 90 % の放電容量を維持していた。乳酸、クエン酸を用いた $\text{C/Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の 5 C、10 C と初回の放電容量はそれぞれ 110 mAh/g、130 mAh/g (5 C)、102 mAh/g、114 mAh/g (10 C) に

低下しているが、200 回後ではそれぞれ 85 %、90 % (5 C) 、76%、84 % (10 C) の容量を維持していた。このことから、繰り返しの安定性には、粒子の構造が影響していないとわかった。

Fig.4-7 に室温と 50°C の条件下で行った充放電測定より得られた乳酸、クエン酸を用いた $C/Li_4Ti_5O_{12}$ の充放電の繰り返し回数と放電容量の関係図の結果を示す。乳酸を用いた $C/Li_4Ti_5O_{12}$ の初回の放電容量は 50°C 下の条件が高く、130 mAh/g を示した。これは 50°C 下では電気伝導性が高くなるためと考えられている。50°C 下における繰り返しに対する安定性は 200 回後でそれぞれ、87 %、93 % であった。

4.3 結言

乳酸およびクエン酸を解膠剤に用いて生成した球状 C/TiO_2 と炭酸リチウムを固相反応により合成することで、粒子構造の異なる $C/Li_4Ti_5O_{12}$ を合成できた。 C/TiO_2 は真球状であった。乳酸を用いた $C/Li_4Ti_5O_{12}$ は粒子の破壊が起こっており、その形状から中空構造であったことがわかった。クエン酸を用いた $C/Li_4Ti_5O_{12}$ は表面に凹凸が見られるものの、 C/TiO_2 の粒子構造を維持しており、中実構造であった。 $C/Li_4Ti_5O_{12}$ の平均粒径はいずれの条件でも 0.8 μm であった。粉末 X 線回折よりどちらの解膠剤でもスピネル型 $Li_4Ti_5O_{12}$ が確認できた。しかし、乳酸由来の $C/Li_4Ti_5O_{12}$ の生成相には不純物が見られた。乳酸およびクエン酸を用いた $C/Li_4Ti_5O_{12}$ の放電容量はそれぞれ 1C レートで 124 mAh/g、167 mAh/g であった。粒子形状違いと不純物の影響により乳酸を用いた $C/Li_4Ti_5O_{12}$ の放電容量はクエン酸を用いた場合に比べて低容量となった。充放電のレートが高くなるにつれて、容量は低下した。しかし、繰り返し充放電に対して容量は安定していた。50°C 下においても室温同様に繰り返し充放電に対して容量は安定していた。50°C 下における乳酸を用いた $C/Li_4Ti_5O_{12}$ の放電容量に、空間の温度に起因する増加が見られた。中実構造の粒子を合成することで充放電容量が向上することがわかった。

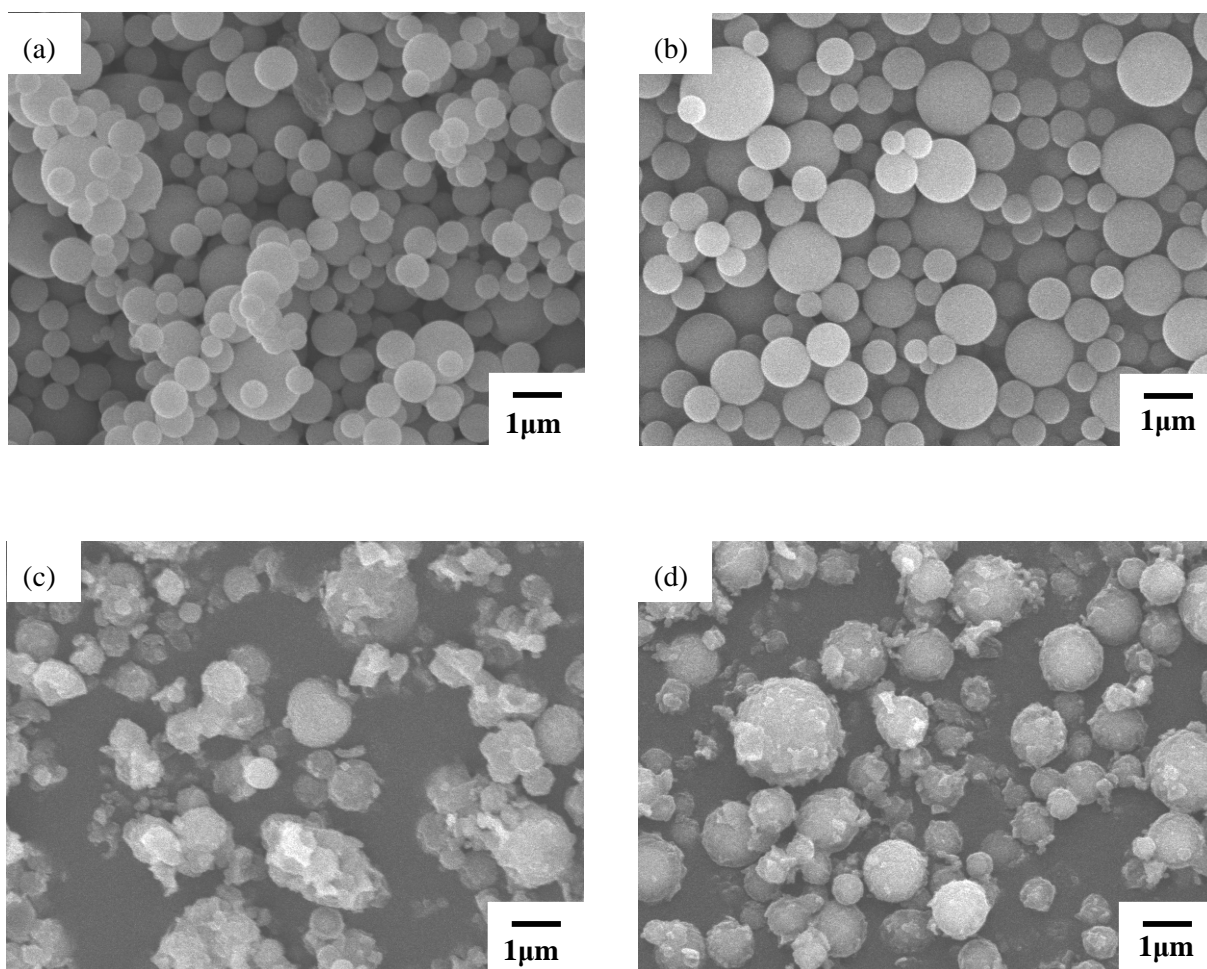


Fig. 4-1 C/TiO₂ と C/Li₄Ti₅O₁₂ の SEM 写真(a) C/TiO₂ (乳酸), (b) C/TiO₂ (クエン酸),
(c) C/Li₄Ti₅O₁₂ (乳酸), (d) C/Li₄Ti₅O₁₂ (クエン酸)

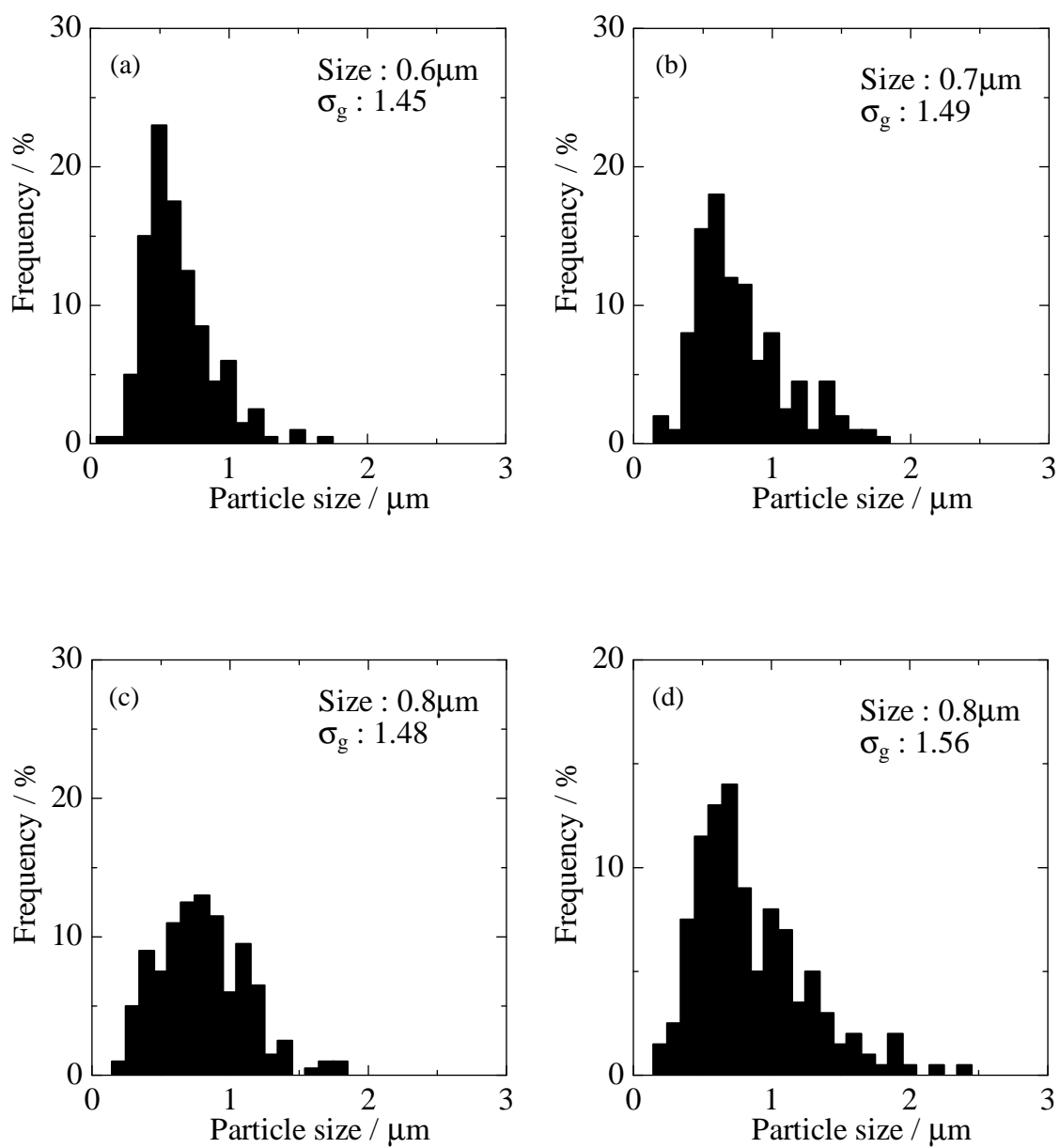


Fig. 4-2 C/TiO₂ と C/Li₄Ti₅O₁₂ の粒径分布 (a) C/TiO₂ (乳酸), (b) C/TiO₂ (クエン酸),
(c) C/Li₄Ti₅O₁₂ (乳酸), (d) C/Li₄Ti₅O₁₂ (クエン酸)

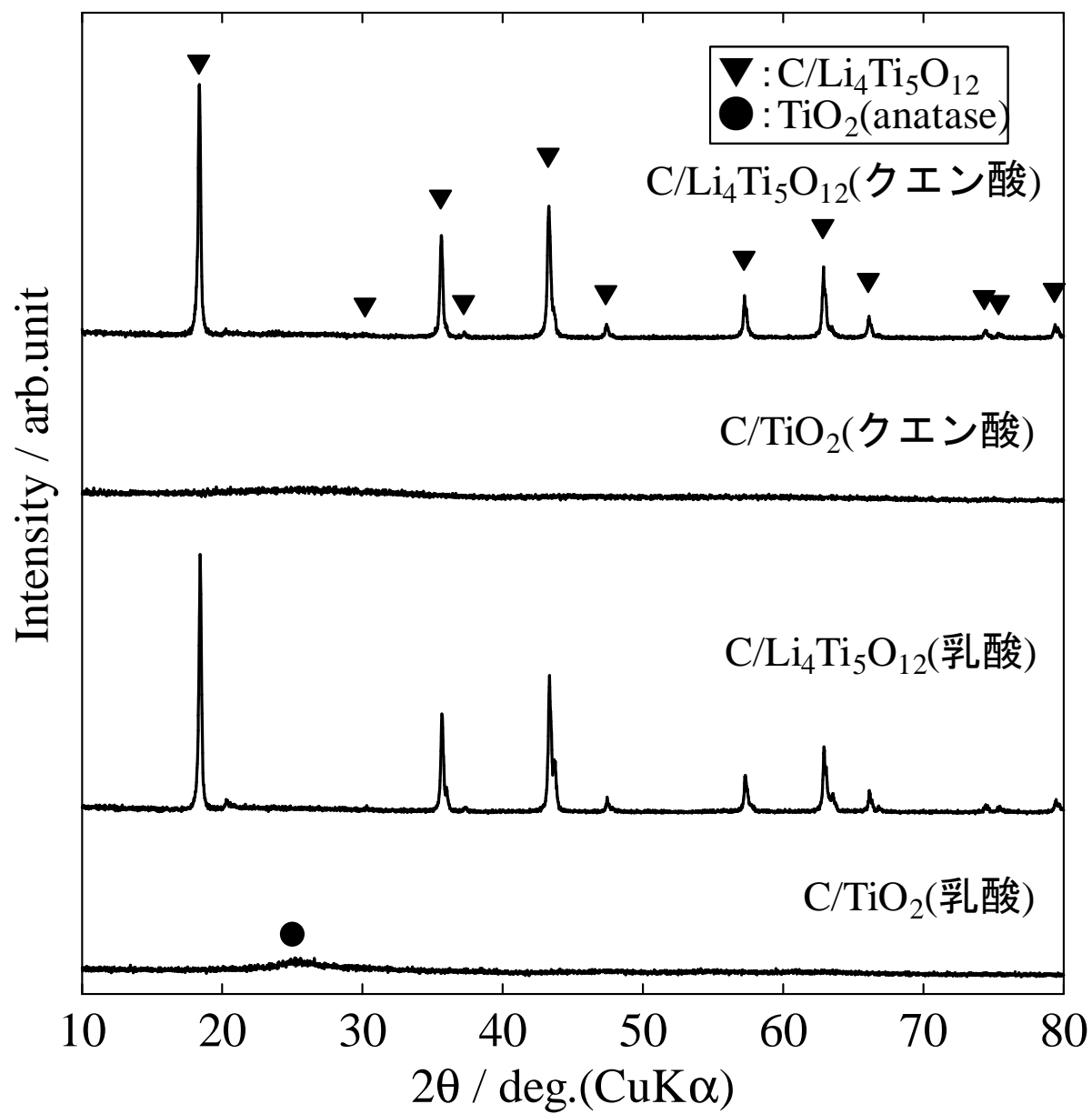


Fig. 4-3 C/TiO₂ と C/Li₄Ti₅O₁₂ の X 線回折図

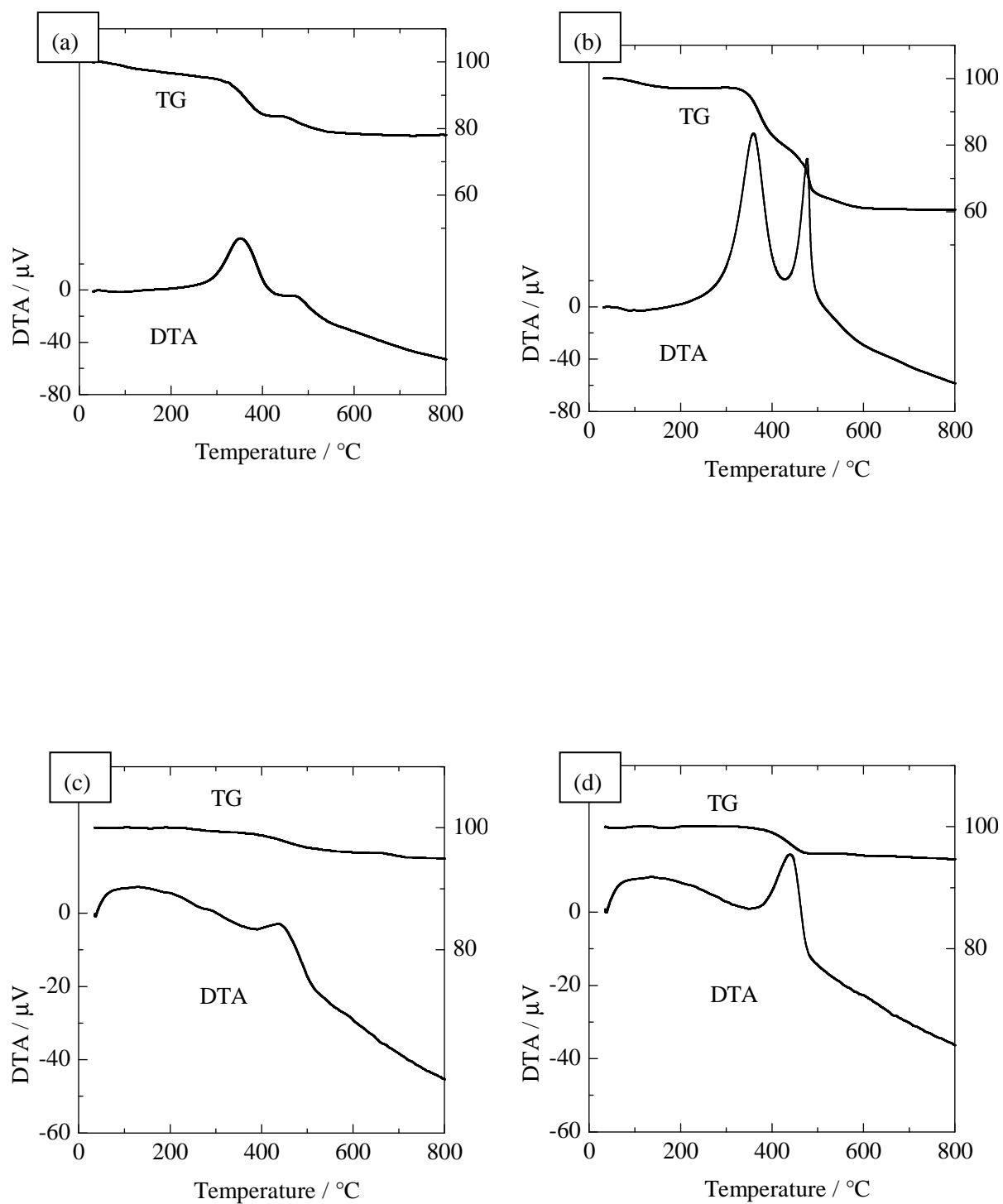


Fig. 4-4 C/TiO₂ と C/Li₄Ti₅O₁₂ の DTA-TG 図 (a) C/TiO₂ (乳酸), (b) C/TiO₂ (クエン酸),
(c) C/Li₄Ti₅O₁₂ (乳酸), (d) C/Li₄Ti₅O₁₂ (クエン酸)

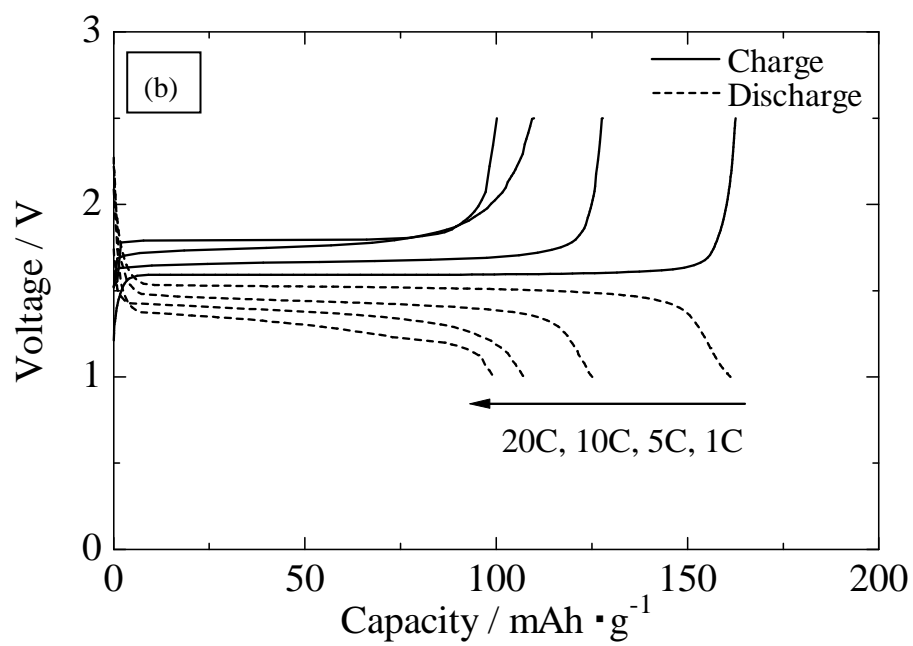
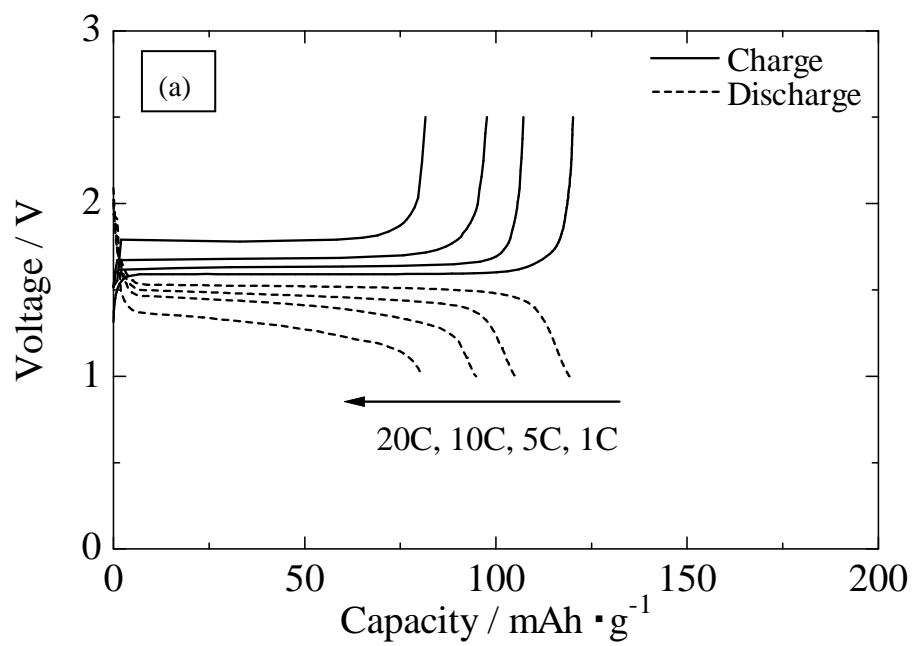


Fig. 4-5 C/Li₄Ti₅O₁₂ のレートごとの初回充放電曲線 (a) C/Li₄Ti₅O₁₂ (乳酸),
(b) C/Li₄Ti₅O₁₂ (クエン酸)

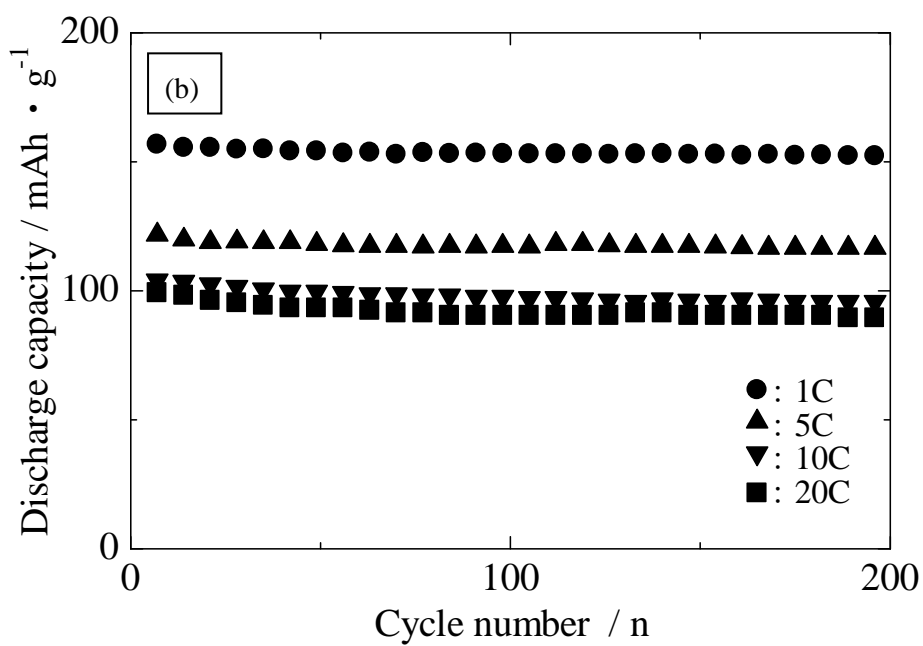
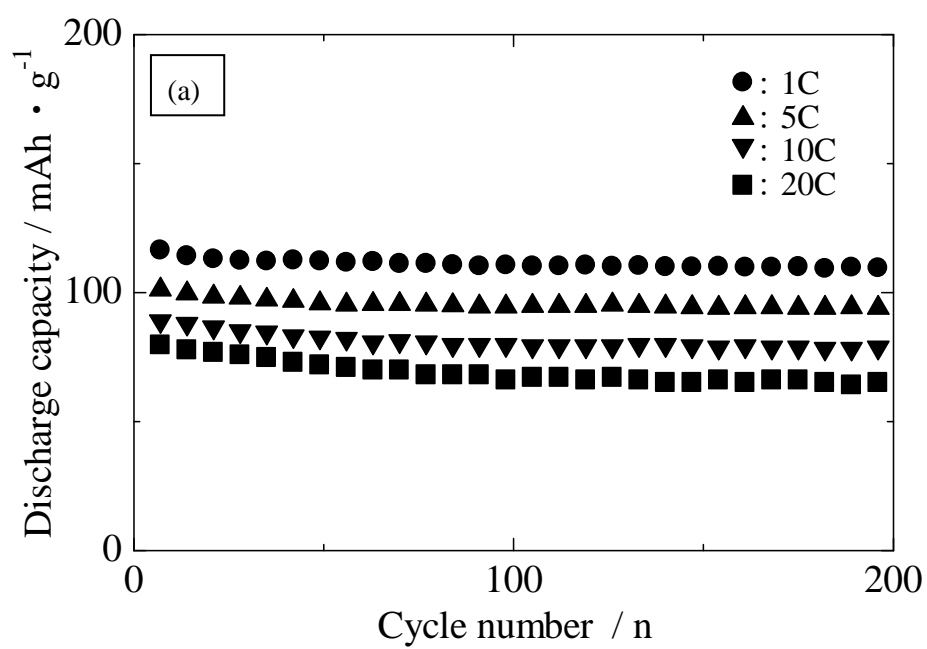


Fig. 4-6 C/Li₄Ti₅O₁₂ の充放電の繰り返し回数と放電容量の関係図

(a) C/Li₄Ti₅O₁₂ (乳酸), (b) C/Li₄Ti₅O₁₂ (クエン酸)

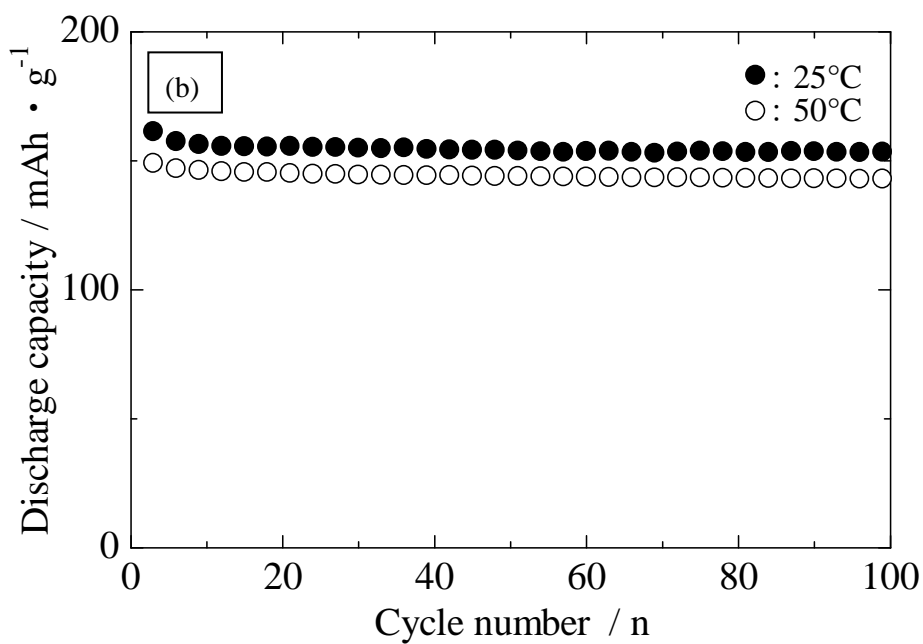
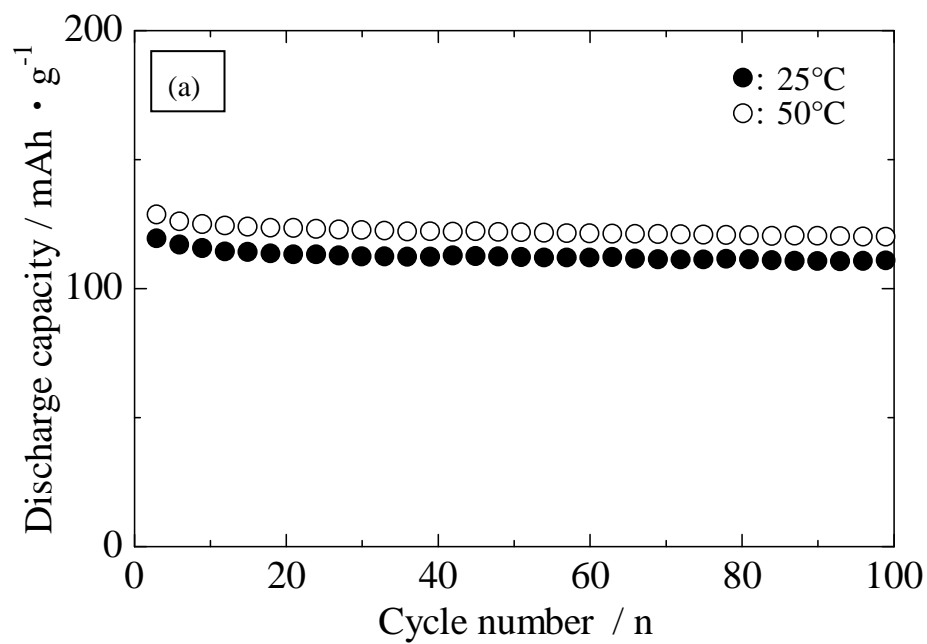


Fig. 4-7 室温と50°Cの条件下で行った充放電測定より得られたC/Li₄Ti₅O₁₂の充放電の繰り返し回数と放電容量の関係図 (a) C/Li₄Ti₅O₁₂ (乳酸), (b) C/Li₄Ti₅O₁₂ (クエン酸)

参考文献

- 1) Z. Wen, Z. Gao, S. Huang, J. Yang, Z. Lin and O. Yamamoto: J. Power Sources Vol. 146 (2005), p. 670
- 2) G.Wang, J. Gao, L.Fu, N.H. Zhao, Y.P.Wu and T. Takamura: J. Power Sources Vol. 174 (2007), p. 1109
- 3) Y. Hao, Q. Lai, Z. Xu, X. Liu and X. Ji: Solid State Ionics Vol. 176 (2005), p. 1201
- 4) Y. Hao, Q. La, J. Lu, H. Wang, Y. Chen and X. Ji: J. Power Sources Vol. 158, (2006), p. 1358

第 5 章 総括

現在、負極材料には種々の炭素系材料が使われているが、炭素系負極は高電流密度での充電時に負極の界面上に存在する安定界面の内部抵抗が増加し、容量と繰り返し利用の寿命が低下する。酸化物系材料であるチタン酸リチウムは、高電流密度での充放電時においてもリチウムイオン挿入脱離による結晶格子の膨張が少なく、また炭素負極のような安定界面が形成されないことから容量や寿命の低下が起こりにくくリチウムイオン 2 次電池用負極材料として適している。しかし、チタン酸リチウムは電気伝導性が低く、均一組成の合成が難しいといった問題点がある。

そこで本研究では酸化物系リチウムイオン 2 次電池用負極材料としてカーボンを含粒子中に含有するチタン酸リチウムを合成し、カーボンの添加や、粒子の構造が電気化学的特性にどのような影響を与えるかを詳細に研究した。

第 3 章では、超音波噴霧熱分解法によりカーボンを含粒子中に含有したチタン酸リチウムを合成した。そして生成した粒子の特性についての検討を行い、次の結論を得た。

1. チタン酸リチウム前駆体は平均粒径 1.2 μm の真球状粒子であり、表面は滑らかである。
2. 2 次焼成を行うことで単相のスピネル型のチタン酸リチウムとなる。熱処理後の粒子形態も球状であるが破裂した粒子があり、中空粒子である。
3. 得られたチタン酸リチウムの放電容量は 1C レートで 158mAh/g であった。
4. 充放電のレートが高くなるにつれて、容量は低下した。しかし、繰り返し充放電に対してすぐれた容量の安定性を示した。
5. 50°C 下においても室温同様に繰り返し充放電に対して容量は安定していた。

第 4 章では、乳酸およびクエン酸を解膠剤に用いて生成した二酸化チタンと炭酸リチウムを固相反応により合成することでカーボンを含粒子中に含有したチタン酸リチウムを合成した。そしてその生成粉体の特性についての検討を行い、次の結論を得た。

1. 解膠剤の異なる原料溶液を用いることで、粒子形状の違うカーボンを含粒子中に含有したチタン酸リチウムが得られた。
2. 得られた二酸化チタンは乳酸を用いた場合が平均粒径 0.6 μm 、クエン酸を用いた場合は平均粒径 0.7 μm で真球状であったが、乳酸を用いた場合は破球状の粒子が存在する中空粒子であり、クエン酸を用いた場合は粒子の破裂やへこみのない滑らかな粒子であった。

3. 熱処理によりどちらの解膠剤でもスピネル型 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ が得られた。
4. 固相反応後得られたカーボンを含有したチタン酸リチウムは、どちらの解膠剤でも平均粒径 $0.8\ \mu\text{m}$ で表面に凹凸が見られる球状粒子であり、原料である二酸化チタンの粒子構造を維持していた。そのため乳酸を用いたチタン酸リチウムは中空構造、クエン酸を用いたチタン酸リチウムは中実構造であった。
5. 乳酸およびクエン酸を用いたチタン酸リチウムの放電容量はそれぞれ 1C レートで $124\ \text{mAh/g}$ 、 $167\ \text{mAh/g}$ であった。乳酸を用いた粉体の放電容量はクエン酸を用いた場合に比べて低容量であった。
6. 充放電のレートが高くなるにつれて、容量は低下した。しかし、繰り返し充放電に対して容量は安定していた。
7. $50\ ^\circ\text{C}$ 下においても室温同様に繰り返し充放電に対して容量は安定していた。 $50\ ^\circ\text{C}$ 下における乳酸を用いたチタン酸リチウムの放電容量は、空間の温度の影響を受けて増加した。

以上、本論文はカーบอนを粒子中に含有させることが、チタン酸リチウムの充放電容量を向上させることを明らかにした。また酸化物系リチウムイオン 2 次電池用負極材料として優れた特性をもつことを示し、リチウムイオン 2 次電池を開発する上で重要な知見を得た。

謝辞

本研究は福井大学大学院工学研究科 荻原隆教授の懇切丁寧なご指導をいただいてなしたものであります。ここに、心より感謝申し上げます。

また、研究に際し、多大なご指導を賜りました福井大学大学院工学研究科 小形信男教授および中根幸治准教授に深く感謝申し上げます。

そして、本研究にあたり、実験装置の使い方をはじめ、多くのことに助言をいただいた、福井大学大学院工学研究科 小寺喬之特命助教、明神賢一特命助教、中村高大特命助教、島田直樹特命助教に厚く感謝申し上げます。

また、本研究に協力いただきました素材設計研究室の諸氏に心から感謝申し上げます。

最後に大学院進学を快く承諾してくれた両親に深く感謝いたします。